

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza Instituto de Química



Evelyn Muguet Ferreira

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM LÂMPADAS
FLUORESCENTES UTILIZANDO A ESPECTROMETRIA DE MASSA COM
PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Rio de Janeiro 2018

**Universidade Federal do Rio de Janeiro Centro de Ciências Matemáticas
e da Natureza Instituto de Química**



Evelyn Muguet Ferreira

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM LÂMPADAS
FLUORESCENTES UTILIZANDO A ESPECTROMETRIA DE MASSA COM
PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Trabalho de conclusão do curso
Bacharelado em Química do Instituto de
Química, Centro de Ciências Matemáticas e
da Natureza, Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte dos requisitos para a
conclusão da graduação em Química.

Orientadoras: Fernanda Veronesi Marinho Pontes

Jéssica Frontino Paulino

Rio de Janeiro

2018

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por me permitir chegar até aqui, pela força e por ter colocado pessoas especiais no meu caminho.

Agradeço especialmente a minha mãe, Luiza, por todo o amor, cuidado, carinho e perseverança ao educar a mim e meus irmãos. Não foi fácil, eu sei, mas seu apoio incondicional foi primordial para que eu chegasse aonde estou hoje. Sou muito grata por tudo que fez e ainda faz por mim. Te amo, mãe.

Aos meus irmãos, Karen e Hélio, que sempre estiveram comigo em todos os momentos da minha vida me incentivando, motivando e ajudando. Agradeço pela amizade e amor. E me orgulho muito de ser Irmã de vocês, de onde vocês já chegaram e onde ainda vão chegar.

Ao meu esposo Samuel, que nunca duvidou da minha capacidade mesmo quando eu não fui capaz de acreditar. Obrigada por todo apoio, pelas gargalhadas em meio às lágrimas, e por estar sempre comigo nessa caminhada. Você me motiva, inspira e orgulha.

As minhas orientadoras Fernanda e Jéssica pela paciência, profissionalismo, por toda a ajuda, e exemplo que são pra mim. Vocês me mostram que podemos sim ser mulheres independentes, maravilhosas, humanas e profissionais de excelência.

Ao Centro de Tecnologia Mineral por todo apoio instrumental para a realização deste trabalho de conclusão de curso.

Aos colegas da COAM, especialmente ao Manuel Carneiro, Lilian Silva e Ana Luiza Blanco que me ajudaram em tudo que precisei.

Aos amigos, de longe e de perto, novos e os de sempre, obrigada pelo apoio, pelos momentos de descontração, pelos puxões de orelha, por todos os conselhos. Vocês são grande parte do que sou hoje e agradeço muito por isso.

À banca examinadora, por aceitar o convite, por suas críticas e contribuições.

FERREIRA, Evelyn Muguet. Determinação de elementos terras raras em lâmpadas fluorescentes utilizando a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. Trabalho de conclusão de curso. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018

RESUMO

Atualmente, os elementos terras raras (ETRs) são considerados elementos críticos e sua importância para o avanço tecnológico tem sido discutida mundialmente devido à sua alta demanda graças à grande variedade e especificidade nas aplicações tecnológicas. Infelizmente, a disponibilidade de ETRs está em risco baseado em uma série de fatores. De particular significado a China controla 98% da oferta atual e vem restringindo as exportações de ETRs, e consequentemente aumentando seus preços. As lâmpadas fluorescentes (LF) são um dos principais alvos quando se trata da recuperação dos ETRs, especialmente quando se leva em consideração as grandes quantidades vendidas a cada ano. Elas possuem uma camada branca, chamada fósforo, que reveste o tubo das LF. Nessa camada fosforosa que se encontram os ETRs. O presente trabalho apresenta um estudo sobre a determinação de ETRs em pós de lâmpadas fluorescentes. Para a decomposição da amostra foram comparadas digestão assistida por chapa de aquecimento (método clássico) e digestão por sistema de alta pressão e temperatura (HPA-S). A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foi utilizada para a quantificação de ETRs nas amostras. A digestão assistida por HPA-S gera resultados satisfatórios com nível de confiança elevado. As concentrações de ETRs por HPA-S em $\mu\text{g g}^{-1}$ foram: 224501 ± 354 para Y, 2021 ± 35 para La, 471 ± 28 para Eu, 239 ± 6 para Gd, e 1064 ± 14 para Tb. O método proposto apresentou boa repetibilidade com $\text{RDS} \leq 9\%$. Além disso, esse método é menos dispendioso em relação à chapa de aquecimento, pois utiliza menor quantidade de reagentes e pode ser executado em tempos menores.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Representação esquemática e princípio de funcionamento de uma lâmpada.....	15
Figura 2. Diagrama esquemático do HPA-S	20
Figura 3. Analisador de mercúrio Lumex RA-915 acoplado ao Pyro-915+.....	24
Figura 4. Digestor de alta pressão e temperatura (HPA-S).....	25
Figura 5. Ultrassom Unique Ultra Cleaner.....	25
Figura 6. Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado da Agilent modelo 7700.....	26
Figura 7. Tubos vedados com técnica de vedação da Anton Paar.....	29
Figura 8. Micrografia do resíduo da digestão em HPA-S.....	33
Figura 9. Análise de EDS por MEV e composição em % do resíduo.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reservas e a produção de ETRs em 2010.....	13
Tabela 2. Uso por aplicação em % dos ETRs.....	14
Tabela 3. Composição e concentração dos fósforos em LF.....	16
Tabela 4. Composição química de ETRs em pó fluorescente.....	17
Tabela 5. Condições de operação do ICP-MS.....	26
Tabela 6. Análise Concentração dos elementos em % no pó de lâmpada pela caracterização química por FRX.....	32
Tabela 7. Recuperação de ETRs em MRC nas digestões assistidas por chapa de aquecimento, HPA-S e ultrassom com a recuperação em % e RSD das recuperações.....	35
Tabela 8. Resultados Concentrações dos ETRs em pó de lâmpada fluorescente com desvio padrão.....	36
Tabela 9. Características analíticas do método instrumental ICP-MS.....	37

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURA

AAS – Espectrometria de Absorção atômica

CPS – Contagem por segundo

ETRs - Elementos terras raras

FRX - Fluorescência de raios-X

HPA-S – Sistema de digestão em alta pressão e temperatura

ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

ICP-OES – Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LF - Lâmpadas fluorescentes

MEV-EDS - Microscopia eletrônica de varredura com acessório de espectrometria de energia dispersiva de Raios X

MRC – Material de referência certificado

P.A.- Para análise

PCC – Perda por calcinação

PTFE – Politetrafluoretileno

RSD – Desvio padrão relativo

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	Elementos terras raras	12
2.2	Lâmpadas fluorescentes	15
2.3	Recuperação de ETRs a partir de lâmpadas fluorescentes	17
2.4	Métodos de determinação de elementos terras raras em lâmpadas fluorescentes.....	18
2.5	Sistema de digestão em alta pressão e temperatura (HPA-S)	19
2.6	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) ..	21
3	OBJETIVOS:.....	23
3.1	Objetivos gerais.....	23
3.2	Objetivos específicos	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	INSTRUMENTAL	24
4.2	Reagentes, soluções e amostras	27
4.3	Procedimentos	28
4.3.1	Pré-tratamento para eliminação de mercúrio residual da amostra de pó de lâmpada	28
4.3.2	Caracterização química por Fluorescência de Raios X	28
4.3.3	Digestão assistida por chapa de aquecimento	28
4.3.4	Digestão assistida por HPA-S.....	29
4.3.5	Composição do resíduo obtido na digestão por HPA-S.....	30
4.3.6	Digestão assistida por ultrassom	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	Pré-tratamento para eliminação de mercúrio residual da amostra de pó de lâmpada	31
5.2	Caracterização química por Fluorescência de Raios X.....	31
5.3	Composição do resíduo obtido na digestão por HPA-S	32
5.4	Estudo do tempo de permanência no método de digestão assistido por HPA-S	34
5.5	Estudo do tempo de radiação ultrassônica no método de digestão assistido por ultrassom	34
5.6	Digestões assistidas por chapa de aquecimento, HPA-S e ultrassom	34
6	CONCLUSÃO	38

7	PERSPECTIVAS FUTURAS	39
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40

1 INTRODUÇÃO

O termo terras raras, de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), foi utilizado para designar o grupo formado pelos lantanídeos, escândio (Sc) e ítrio (Y). Atualmente, os elementos terras raras (ETRs) estão sendo considerados elementos químicos críticos e sua importância para o avanço tecnológico tem sido discutida mundialmente. Esses elementos possuem uma alta demanda, que aumenta de forma acelerada devido à grande variedade e especificidade de suas aplicações tecnológicas (LIMA, 2012)

Existem na literatura diversos estudos que mostram a viabilidade de recuperar ETRs de materiais pré-consumo (que são os rejeitos de outros processos de mineração ou de produção) ou pós-consumo (que consistem no reprocessamento de materiais acabados e descartados para a obtenção das terras raras). Os métodos para a determinação dos ETRs em diferentes matrizes, tais como, rochas (ARAKI *et al.*, 2015), óleo cru (PEREIRA *et al.*, 2013) e lixo eletrônico (RENKO *et al.*, 1995; TUNSU *et al.*, 2014), envolvem as etapas de digestão com posterior quantificação utilizando diferentes técnicas instrumentais (ARAKI *et al.*, 2015; ELOVSKIY, 2015; PIN *et al.*, 2014). Estudos de determinação e extração de ETRs de insumos que seriam descartados são de suma importância, pois a procura de novas minas e a reabertura de minas desativadas demanda muitos recursos financeiros além do impacto ambiental gerado pela mineração.

As lâmpadas fluorescentes (LF) são um dos principais alvos quando se trata da recuperação dos ETRs, especialmente quando se leva em consideração as grandes quantidades vendidas a cada ano e, o seu uso vem aumentando significativamente, principalmente, devido à política de banimento das lâmpadas incandescentes (BACILA *et al.*, 2014). Esta matriz apresenta um grande problema do ponto de vista ambiental desde meados do século XX. Reciclar lâmpadas fluorescentes torna-se cada vez mais necessário pela questão ambiental e também do ponto de vista econômico. Várias empresas no Brasil fazem a reciclagem de LF. A Apliquim Brasil Recicle é uma destas empresas, e é especializada na reciclagem de lâmpadas fluorescentes com descontaminação de mercúrio, contribuindo com a recuperação de mais de 150 toneladas deste metal no Brasil. Eles recebem as lâmpadas a serem recicladas, separam os terminais e o vidro do pó fluorescente

(quando as lâmpadas não estão quebradas). Em seguida o pó fluorescente é levado para eliminação de mercúrio através de um tratamento térmico e destilação para extrair e recuperar o mercúrio. A Apliquim Brasil Recicle cedeu uma amostra de pó de lâmpada após a eliminação de mercúrio para o presente estudo. Neste pó luminescente que reveste a lâmpada é que se encontram os ETRs.

O presente trabalho apresenta um estudo sobre a determinação de ETRs de pó de lâmpadas fluorescentes. Para a decomposição da amostra foram utilizadas digestão assistida por chapa de aquecimento (método clássico) e um sistema de alta pressão e temperatura (HPA-S). A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foi utilizada para a quantificação de ETRs nas amostras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Elementos terras raras

A denominação “elementos terras raras” se deve à época das descobertas dos compostos. Inicialmente, isolados na forma de óxidos, foram chamados de “terras”, devido à nomenclatura dada na época a todos os óxidos de metais. Por apresentarem propriedades similares (com exceção do Ítrio, Escândio e Lutécio, que diferem entre si apenas por um elétron no suborbital 4f), pela crença de que eram encontrados apenas em minerais oriundos da Escandinávia, e pela dificuldade de separação (os óxidos ocorrem em agregados minerais mistos), foram chamadas “raras”. Hoje em dia, sabe-se que ocorrem em mais abundância na crosta terrestre que uma série de outros elementos (o elemento mais raro da série, o Túlio, é ainda sim mais abundante na crosta terrestre que metais como a prata e o mercúrio). As terras raras podem ser classificadas em leves (lantânio, cério, praseodímio e neodímio); médias (samário, európio e gadolínio) e pesadas (disprósio, hólmio, térbio, túlio, itérbio, lutécio, escândio e ítrio) (LIMA, 2012; BARDANO, 2014).

O significado comercial dos ETRs não se reflete no volume em que são utilizados. O consumo anual de ETRs é de aproximadamente metade do consumo anual de cobre e um quarto do consumo anual de ferro, mas, os ETRs são importantes devido à grande variedade de aplicações de energia limpa e de alta tecnologia. São muito utilizados no desenvolvimento de tecnologias para mobilidade e abastecimento energético. Infelizmente, a disponibilidade de ETRs deverá se tornar limitada. A China controla 98% da oferta atual (produção). Esses fatores levaram a União Européia e os Estados Unidos a rotular alguns ETRs, em especial Európio, Térbio e Ítrio como elementos críticos (BARDANO, 2014; HOBOLM *et al.*, 2015). A Tabela 1 mostra as reservas e a produção de ETRs em 2010.

Tabela 1. Reservas e a produção de ETRs em 2010 (Adaptado de BARDANO, 2014)

País	Reservas lavráveis	Produção (t) (2010)
Brasil	40	249
China	55000	130000
Índia	3100	280
Austrália	1600	nula
EUA	13000	nula
Rússia	19000	Não divulgada
Malásia	30	30
Outros	22000	Não divulgada

Muitos destes metais, por causa de suas características ópticas, elétricas e magnéticas são essenciais em materiais com tecnologias avançadas como na produção de fósforos, lasers, ímãs, baterias para carros híbridos, supercondutores a alta temperatura, em refrigeração magnética, armazenamento seguro e transporte de hidrogênio, catalisadores para refino de petróleo, veículos automotivos entre outras aplicações. Os cinco principais elementos que impulsionam a economia da produção de terras raras são: neodímio (Nd), praseodímio (Pr), disprósio (Dy), térbio (Tb) e európio (Eu) (TUNSU *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2014; LIMA, 2012). A Tabela 2 apresenta as diversas aplicações para os ETRs.

Tabela 2. Uso por aplicação em % dos ETRs (Adaptado de BINNEMANS, 2012)

Aplicação	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Y	Outros
Imãs			23,4	69,4			2	0,2		
Ligas de bateria	50	33,4	3,3	10	3,3					
Metalurgia	26	52	5,5	16,5						
Catálise	5	90	2	3						
Pó para polimento	31,5	65	3,5							
Aditivos para vidro	24	66	1	3					2	4
Fósforos	8,5	11				4,9	1,8	4,6	69,2	
Cerâmicas	17	12	6	12					53	
Outros	19	39	4	15	2		1		19	

Com relação aos preços, a maioria das ETRs atingiu seus níveis mais baixos entre 2002 e 2003, antes de começar a subir gradualmente até 2006. Neste ano a taxa de aumento acelerou, havendo um primeiro pico em 2008 e um grande pico de preços em 2011. Atualmente, existe uma estabilização, mas, esta pode mudar a qualquer momento devido aos aumentos nas restrições de exportações chinesas (BARDANO, 2014).

Devido a isso, faz-se necessária a busca por novas fontes de elementos terras raras. Além da busca por novos depósitos minerais e reabertura de antigas minas, os países alocam recursos em pesquisas para a obtenção a partir de fontes secundárias, sejam elas pré-consumo, que são os rejeitos de outros processos de mineração ou de produção, ou pós-consumo, que consiste no reprocessamento de materiais acabados para a obtenção dos ETRs, a chamada mineração urbana. O conceito de Mineração Urbana é baseado na necessidade em buscar nos resíduos produzidos pela sociedade os insumos que possam entrar novamente em processos produtivos, especialmente encontrados em aparelhos eletrônicos descartados. Atualmente, a prática da mineração urbana de ETRs em resíduos industriais tornou-

se extremamente importante devido à demanda destes elementos considerados estratégicos (BARDANO, 2014; GOMES, 2015; BINNEMANS, *et al.*, 2012).

2.2 Lâmpadas fluorescentes

As lâmpadas fluorescentes (LF) produzem luz pela fluorescência de um revestimento composto por um pó luminescente, também conhecido como pó de fósforo. Uma lâmpada fluorescente consiste em um tubo de vidro cheio com uma mistura de um gás inerte, geralmente argônio, e vapor de mercúrio. Eletrodos de metal em cada extremidade são revestidos com um óxido de metal alcalino-terroso que emite elétrons facilmente. Quando a corrente flui através do gás entre os eletrodos, o gás é ionizado e emite radiação ultravioleta. O pó de fósforo que reveste a lâmpada é composto de substâncias que absorvem a radiação ultravioleta e fluorescem (*Encyclopædia Britannica*, 2015). Devido às suas propriedades ópticas, os ETRs são utilizados nas lâmpadas fluorescentes na geração da radiação. A Figura 1 apresenta um esquema de uma lâmpada fluorescente e seu princípio de funcionamento.

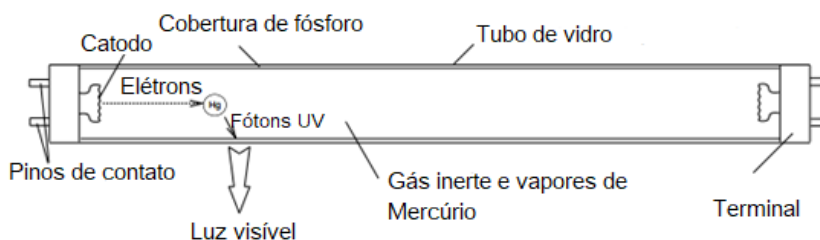


Figura 1. Representação esquemática e princípio de funcionamento de uma lâmpada fluorescente (Adaptado de TUNSU, 2012)

No Brasil existe uma geração anual de resíduos de LF estimada em 206 milhões de unidades e seu uso vem aumentando significativamente, principalmente, devido à política de banimento das lâmpadas incandescentes por seu elevado consumo de energia em relação às LF. Esta matriz apresenta um grande problema do ponto de vista ambiental desde meados do século XX (BACILA *et al.*, 2014).

As LF possuem diversos componentes, dentre eles o mercúrio que é danoso à saúde e ao meio ambiente. Os terminais são de alumínio ou plástico, enquanto os eletrodos são feitos de tungstênio, níquel, cobre ou ferro. Além desses componentes, as LF possuem uma camada de um pó branco onde se encontram os ETRs. O pó de fósforo usado nas LF é composto de um halofosfato de cálcio $[\text{Ca}_5(\text{F},\text{Cl})(\text{PO}_4)_3:\text{Sb},\text{Mn}]$ ao qual são adicionados compostos formando os chamados fósforos vermelho, verde e azul, dependendo do composto adicionado. Eles absorvem a luz ultravioleta gerada pelo mercúrio e emitem luz visível. A quantidade dos componentes pode variar ligeiramente dependendo do tipo de fósforo. A Tabela 3 mostra a composição de cada pó luminescente e a quantidade dos mesmos nas LF (BARDANO, 2014; TUNSU *et al.*, 2014).

Tabela 3. Composição e concentração dos fósforos em LF (Adaptado de TUNSU, 2016)

Tipo de fósforo	Possíveis compostos	Concentração típica (%m/m)
Fósforo vermelho	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	55%
Fósforo azul	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+};$ $(\text{Sr},\text{Ca},\text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$	10%
Fósforo verde	$\text{CeMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}; \text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+};$ $(\text{Ce},\text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}; (\text{Ce},\text{Gd},\text{Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	35%

De acordo com Hobohm e colaboradores (2015), a Tabela 4 apresenta a concentração química de ETRs em lâmpadas fluorescentes.

Tabela 4. Concentração química de ETRs em pó fluorescente (Adaptado de HOBOM *et al.*, 2015)

ETRs	mg Kg ⁻¹ Sólido seco
Y	49260 ± 594
La	4583 ± 73,6
Eu	3957 ± 77,2
Ce	3383 ± 49,9
Tb	1320 ± 42,4
Gd	114 ± 1,70
Lu	8,8 ± 0,22
Sc	3,0 ± 0,47
Nd	1,40
Yb	1,00
Pm	0,99
Pr	0,99
Sm	0,33
Dy	0,30
Er	0,20
Ho	0,10

2.3 Recuperação de ETRs a partir de lâmpadas fluorescentes

Ao fim de sua vida útil, muitos produtos passam a ser considerados resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, gerando um grande depósito de descarte que, se não for tratado adequadamente, pode causar impactos negativos ao meio ambiente. (GOMES, 2015; TUNSU *et al.*, 2014).

As LF são um dos principais alvos quando se fala em obtenção de ETRs provenientes de reciclagem, especialmente quando se levam em conta o grande número de unidades vendidas e alienadas todos os anos. O fósforo descartado é uma fonte potencial de ETRs, que podem ser recuperados. É ecologicamente e economicamente benéfico recuperar ETRs pela reciclagem de pó de fósforo, pois há redução dos custos das matérias-primas, custos de processamento, custos de logística. A reciclagem de ETRs a partir de LF usadas é de grande importância e, para tal, é fundamental criar um método em escala laboratorial para que, posteriormente, possa ser adaptado para um processo para recuperar ETRs

industrialmente. Esse processo proporcionaria uma fonte independente desses elementos e, independência da importação de ETRs da China (TUNSU *et al.*, 2011, 2014; HOBOHM *et al.*, 2015). Faz-se necessária a caracterização prévia dos materiais que são possíveis candidatos ao processo de reciclagem. Isso é um motivador para o desenvolvimento de novos métodos, que sejam eficientes para determinação desses elementos de interesse. O desenvolvimento de métodos cada vez mais sensíveis possibilita a determinação daqueles elementos presentes em menores concentrações, mas com alto valor agregado.

A reciclagem comercial de ETRs ainda é extremamente baixa. Apesar da existência de uma vasta literatura sobre o assunto menos de 1% dos ETRs foram reciclados em 2011. Isto se deve principalmente à coleta ineficiente, às dificuldades tecnológicas e, especialmente, à falta de incentivos, mas, várias razões sustentam os esforços para desenvolver um processo eficiente para a reciclagem de lâmpadas fluorescentes. Benefícios ambientais como a diminuição do depósito de resíduos químicos tóxicos (mercúrio e seus compostos) no meio ambiente, redução de áreas de aterros, além da preservação de recursos naturais reduzindo a exploração, conservando os depósitos naturais, devem ser levados em consideração (BINNEMANS, *et al.*, 2012; TUNSU *et al.*, 2011).

2.4 Métodos de determinação de elementos terras raras em lâmpadas fluorescentes

Os métodos para a determinação dos ETRs em diferentes matrizes envolvem etapas de digestão em via úmida utilizando sistemas abertos ou fechados de decomposição. Os sistemas abertos englobam métodos utilizando chapa de aquecimento, radiação ultrassônica e fusões ácidas. Já os sistemas fechados utilizam micro-ondas e sistemas de alta pressão e temperatura (HPA-S) para a decomposição da amostra. Após a decomposição os elementos podem ser quantificados utilizando diferentes técnicas instrumentais. Parâmetros como a concentração do lixiviante, a temperatura, e a digestão com ultrassom influenciam significativamente na eficiência da digestão (RENKO *et al.*, 1995; TUNSU *et al.*, 2014; HOBOHM *et al.*, 2016).

Shimizu e colaboradores (2005) usaram uma extração por dióxido de carbono supercrítico contendo complexos de fosfato de tri-n-butilo com HNO_3 e H_2O . Os pesquisadores obtiveram um rendimento de extração próxima de 100% de ítrio (Y) e európio (Eu) após 120 min, 15 MPa e 60°C.

Michelis e colaboradores (2011) estudaram diferentes sistemas de lixiviação para extração de ítrio, tanto ácidos quanto básicos e variaram diversos parâmetros como temperatura, tempo de lixiviação e pH. A lixiviação básica com amônia resultou em uma extração muito baixa, enquanto que as lixiviações com ácidos obtiveram resultados semelhantes. Os melhores rendimentos de extração de ítrio (Y) foram em torno de 90% e 85% usando HCl e H_2SO_4 (concentrados ou diluídos), respectivamente.

Tunsu e colaboradores (2014) estudaram diferentes soluções digestoras, o efeito da temperatura e, utilizaram a radiação ultrassônica para a determinação de cério (Ce), európio (Eu), gadolínio (Gd), lantânio (La), térbio (Tb) e ítrio (Y) em resíduos de lâmpadas fluorescentes. As soluções estudadas foram: água pura, cloreto de amônio, ácido acético, ácido nítrico e ácido clorídrico. Baixas recuperações foram obtidas utilizando a água pura e a solução de cloreto de amônio (1 mol L^{-1}) como extratores. As melhores recuperações para o európio e ítrio foram obtidas utilizando soluções diluídas de ácido clorídrico e ácido nítrico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) com tempo de digestão menor que 24 h e temperatura igual a $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Hobohm e colaboradores (2016) testaram várias misturas ácidas para a digestão de amostras de lâmpadas em micro-ondas e duas misturas obtiveram melhores resultados para a determinação de 25 elementos (incluindo os ETRs mais importantes): uma mistura de ácido perclórico, ácido nítrico e ácido fluorídrico e uma mistura de ácido nítrico com ácido clorídrico 1:3 (água régia).

2.5 Sistema de digestão em alta pressão e temperatura (HPA-S)

A decomposição de amostras sólidas é uma etapa muito importante nos métodos analíticos, pois geralmente o analito é determinado em soluções aquosas utilizando técnicas de quantificação instrumentais como Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (GFAAS), Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente

acoplado (ICP-OES), Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) ou voltametria inversa. A pré concentração de elementos e a separação da matriz são importantes para melhorar a qualidade das técnicas de medição mencionadas também. Devido ao grande número de análises realizadas em muitos laboratórios, essas etapas de preparação de amostras devem ser rápidas e fáceis. Por esta razão, a mecanização ou a automação são cada vez mais importantes (KANAP, 1991).

O sistema de digestão em alta pressão e temperatura (HPA-S do inglês *High Pressure Asher System*) é uma técnica de digestão com frascos fechados e câmara pressurizada. Os dados analíticos obtidos com a digestão são tão satisfatórios quanto os resultados obtidos com a digestão por micro-ondas. Segundo Maichin e colaboradores (2003), não foi observada contaminação cruzada entre os frascos e perdas de elementos voláteis quando este sistema foi utilizado para testes com glicose, material certificado e ácidos puros como branco. O HPA-S estabeleceu-se como um método versátil e de alto desempenho, considerado técnica de referência para decomposição úmida pressurizada no preparo de amostras para a determinação de diversos elementos utilizando técnicas analíticas altamente sensíveis podendo ser usado para uma variedade de aplicações (MAICHIN *et al*, 2003; WONDIMU *et al*, 2000; OSTERMANN, *et. al*, 2003).

Na digestão por HPA-S, as amostras com os ácidos são colocadas em frascos que, são selados hermeticamente com um sistema próprio, dentro de uma autoclave, que é fechada, e pressurizada com nitrogênio até 130 bar. Usando um programa de temperatura pré-selecionado, a autoclave pode ser aquecida até um máximo de 320°C. A pressão de nitrogênio circundante compensa a pressão de reação que surge nos frascos e evita a abertura ou explosão dos mesmos. Após a reação, a autoclave de pressão é resfriada, ventilada e os frascos podem ser removidos sem pressão (ANTON PAAR, 2016; MAICHIN *et al*, 2003; OLIVEIRA, E., 2003). A Figura 2 apresenta o diagrama esquemático do HPA-S.

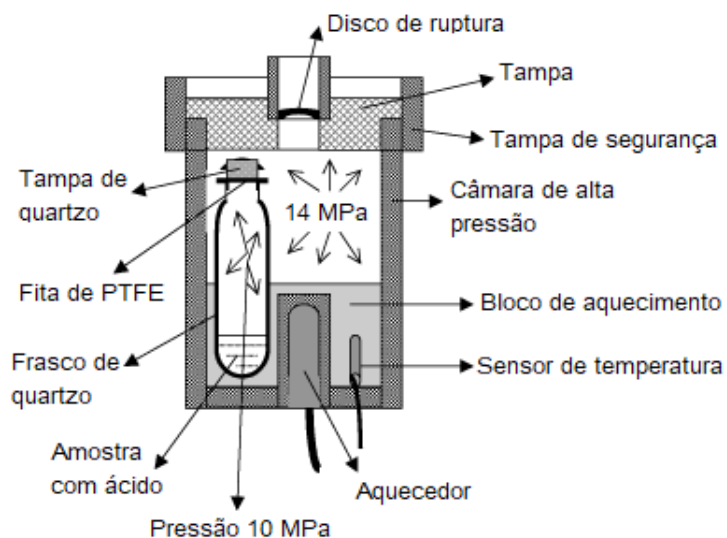


Figura 2. Diagrama esquemático do HPA-S (Adaptado de OLIVEIRA, 2003)

As principais vantagens do sistema fechado, em comparação com sistemas abertos são: tempos de reação mais curtos e a decomposição melhorada, pois podem ser utilizadas temperaturas acima do ponto de ebulição do reagente, sem volatilização de elementos, sem contaminação por fontes externas e, as quantidades de reagentes necessários para as digestões são menores, acarretando em baixos valores de branco da reação (KANAP, 1991).

Não foram encontrados na literatura estudos envolvendo digestão assistida por HPA-S para determinar ETRs em resíduos de lâmpadas fluorescentes.

2.6 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

Desde o início dos anos 1980, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, ICP-MS, tornou-se uma das técnicas mais importantes para a análise elementar, devido a seus baixos limites de detecção para a maioria dos elementos, seu alto grau de seletividade e a sua razoável precisão e exatidão. Nessas aplicações, uma tocha de ICP (plasma indutivamente acoplado) atua como atomizador e ionizador. Os íons positivos do metal, produzidos em uma tocha convencional de ICP, são amostrados por meio de uma interface bombeada diferencialmente ligada a um espectrômetro de massas, geralmente um quadrupolo.

Os espectros produzidos dessa maneira consistem em uma série simples de picos dos isótopos de cada elemento que está presente na amostra (SKOOG, 2002).

O ICP-MS é conhecido como uma das técnicas mais eficientes para a determinação de elementos terras raras. Métodos convencionais como espectrofotometria UV-Vis, gravimetria, e complexometria não são muito sensíveis e apresentam pouca seletividade devido às propriedades muito semelhantes dos ETRs (RENKO, *et al*, 1994).

As vantagens mais importantes do ICP-MS são a possibilidade de análise de múltiplos elementos, alta sensibilidade, baixos limites de detecção, uma ampla faixa de concentração linear e poucas interferências químicas. No entanto, muitas interferências espectrais e de fundo são observadas nos espectros de emissão muito ricos em linha. As linhas espectrais estão sobrepostas e isso resulta em uma deterioração dos limites de detecção, principalmente na faixa de concentração mais baixa (RENKO, *et al*, 1994).

3 OBJETIVOS:

3.1 Objetivos gerais

Realizar um estudo preliminar de um método de digestão para amostras de lâmpadas fluorescentes para a determinação de elementos de terras raras utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Estudar um método tradicional de decomposição utilizando a chapa de aquecimento para determinação de ETRs como um método comparativo.
- ✓ Estudar um método de decomposição utilizando o sistema de alta pressão e temperatura (HPA-S) variando o tempo de permanência;
- ✓ Estudar um método de decomposição utilizando o ultrassom, variando o tempo de radiação;
- ✓ Comparar estatisticamente os resultados obtidos com aqueles obtidos pelo método tradicional.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTAL

Um pirolisador PYRO-915+ acoplado a um analisador RA-915+ da Lumex (Figura 3) foi utilizado para a determinação de HgT nas amostras in natura. O fluxo de ar foi de 0,8 - 1,2 L min⁻¹ e as temperaturas utilizadas para a decomposição da amostra foram de 350 - 450 °C e 600 - 770 °C na primeira câmara do pirolisador PYRO-915+ (evaporador) e na segunda (pós-combustão), respectivamente.



Figura 3. Analisador de mercúrio Lumex RA-915 acoplado ao Pyro-915+.

Um digestor de alta pressão e temperatura (HPA-S), da Anton Paar (Figura 4) foi utilizado para a digestão da amostra por via úmida.



Figura 4. Digestor de alta pressão e temperatura (HPA-S).

Um ultrassom da Unique ultra cleaner (Figura 5) foi utilizado para a digestão por via úmida da amostra.



Figura 5. Ultrassom Unique Ultra Cleaner

Um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado ICP-MS da Agilent modelo 7700 (Figura 6) operando em condições de trabalho empregadas na rotina da COAM/CETEM (Tabela 5) foi empregado para a análise de ETRs.



Figura 6. Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado da Agilent modelo 7700

Tabela 5. Condições de operação do ICP-MS

Vazão do gás carreador do plasma Ar (L.min ⁻¹)	1,09
Potência do plasma (W)	1550
Tempo de estabilização (s)	40
Tipo de Nebulizador	Micromist
Isótopos monitorados	⁸⁹ Y, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁷² Yb

4.2 Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando água purificada (resistividade de 18,2 MΩ cm), obtida por um sistema de osmose reversa, acoplado a um ultrapurificador, ambos da MILLIPORE e reagentes de grau analítico (P.A.):

- (i) Ácido clorídrico concentrado P.A. Alphatec.
- (ii) Ácido fluorídrico $\geq 40\%$ P.A. Honeywell Fluka
- (iii) Ácido perclórico 70% P.A. Vetec
- (iv) Ácido nítrico 65% P.A. Alphatec.
- (v) Soluções padrão dos ETRs analisados (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb e Yb) 1000 mg L⁻¹ para ICP SpecSol
- (vi) O material de referência certificado (MRC) de mineral de terras raras NCS DC 86309, foi utilizado como padrão em todas as digestões.

Foram utilizadas soluções padrão estoque de 1000 mg L⁻¹ de Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb e Yb para o preparo de um padrão de ETRs a fim de se obter uma curva analítica para a determinação dos elementos nos digeridos.

Para o preparo dessa solução padrão mista de ETRs uma alíquota de 0,50 mL de cada padrão foi pipetada em um balão volumétrico de 50,00 mL e avolumada com solução de HNO₃ 2% (m/v) obtendo-se uma solução padrão de ETRs com 10 mg L⁻¹. Dessa solução intermediária foi retirada uma alíquota de 1,00 mL e pipetou-se em um balão volumétrico de 10,00 mL avolumando-o com solução de HNO₃ 2% para preparo de uma solução de 1 mg L⁻¹ de ETRs. A partir dessa segunda solução, foram preparados padrões com as seguintes concentrações: 0,1; 0,25; 0,5; 1; 5; 10; 20; 100 e 300 µg L⁻¹ para se obter uma curva analítica que compreendesse ETRs majoritários assim como os traços.

4.3 Procedimentos

4.3.1 Pré-tratamento para eliminação de mercúrio residual da amostra de pó de lâmpada

A amostra fornecida pela empresa Apliquim Brasil Recicle foi submetida a um tratamento térmico em mufla a 350°C por 24 h para eliminar o mercúrio residual. Essa amostra resultante do tratamento realizado no laboratório foi utilizada durante todo o estudo. Antes e após o pré-tratamento a determinação de mercúrio total (HgT) foi realizada utilizando o método de decomposição térmica (pirólise) seguido por quantificação por espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CVAAS) no equipamento Lumex PYRO-915+.

4.3.2 Caracterização química por Fluorescência de Raios X

Após o tratamento térmico uma análise elementar semiquantitativa (*standardless*) foi realizada em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X WDS-2 AXIOS da Panalytical. Para a análise foram utilizados 2,0 g de pó de lâmpada e 0,4 g de ácido bórico como aglutinante, misturados e prensados para a formação de uma pastilha.

4.3.3 Digestão assistida por chapa de aquecimento

Em béquer de teflon de 200 mL foram adicionados cerca de 1 g de pó de lâmpada e 10 mL de ácido clorídrico concentrado. O béquer foi tampado com vidro de relógio e levado a placa de aquecimento até a ebulição. Após a ebulição, o béquer foi retirado da placa para o resfriamento. Em seguida, foram adicionados 5 mL de ácido perclórico e 20 mL de ácido fluorídrico ao béquer e este foi novamente levado a placa de aquecimento, sem tampar até completa secura. Para recuperar o resíduo, adicionou-se 5 mL de ácido clorídrico e 15 mL de água deionizada ao béquer e este foi tampado com vidro de relógio e levado a chapa até a ebulição, quando foi retirado da placa de aquecimento para resfriar e em seguida foi filtrado e avolumado a 100,00 mL. Uma alíquota de 10 µL da solução foi avolumada a 10,00

mL com solução de ácido nítrico 2% (m/v) e posterior análise por ICP-MS. As análises foram feitas em triplicata (n=3) e o padrão (NCS DC 86309) foi feito em duplicata (n=2).

4.3.4 Digestão assistida por HPA-S

Ácido nítrico concentrado (1,0 mL) e ácido clorídrico concentrado (3,0 mL) foram adicionados a cerca de 0,2 g de pó de lâmpada contida em um tubo de quartzo de 10 mL próprio para utilização no HPA-S. O tubo foi então fechado com uma tampa e uma tira de politetrafluoretileno (PTFE) utilizando a técnica de vedação da Anton Paar (Figura 7). Os métodos instrumentais testados para a digestão da amostra foram:

- Método 1: rampa de 30 min até 200°C, rampa até 320°C, tempo de permanência de 0 min.
- Método 2: rampa de 30 min até 200°C, rampa até 320°C e tempo de permanência por 30 min.

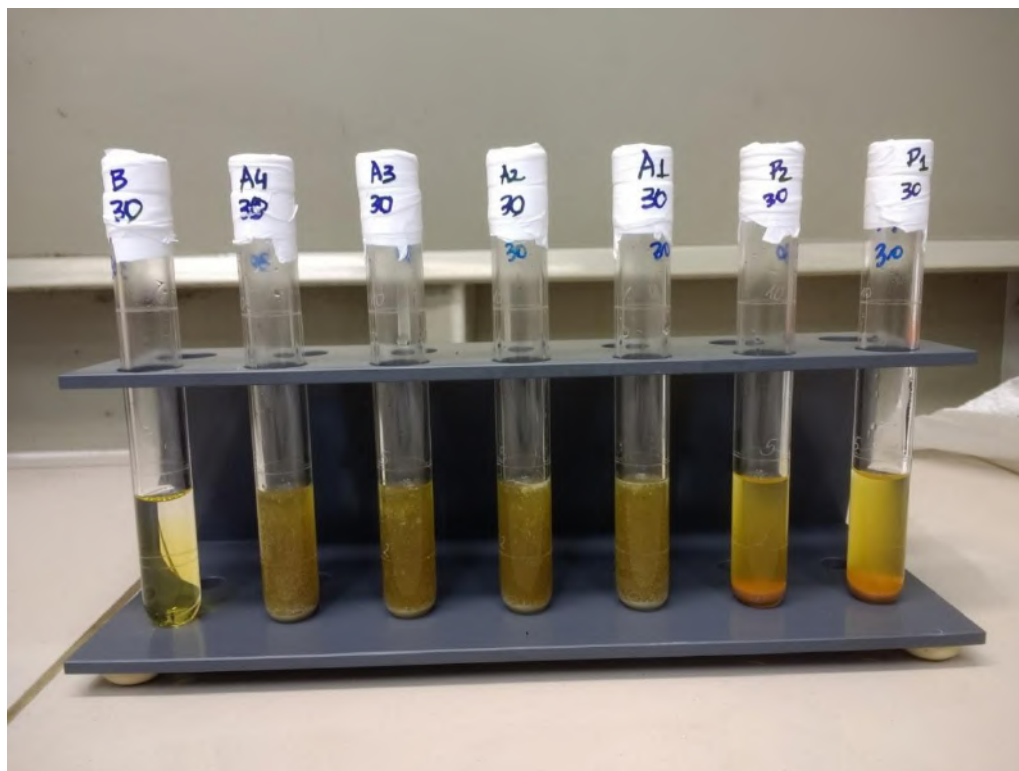


Figura 7. Tubos vedados com técnica de vedação da Anton Paar

Após as digestões, havia um resíduo sólido branco, levemente transparente, no fundo das amostras digeridas. Os digeridos foram avolumados quantitativamente a 50,00 mL com água ultrapura, o resíduo sólido foi decantado a fim de garantir que nenhuma partícula de resíduo fosse pipetada e, uma alíquota de 50 µL de cada digerido foi diluída a 10,00 mL com ácido nítrico 2% (m/v) e analisada por ICP-MS. As análises foram feitas em triplicata (n=3) e o padrão (NCS DC 86309) foi feito em duplicata (n=2).

4.3.5 Composição do resíduo obtido na digestão por HPA-S

O resíduo no fundo dos tubos foi filtrado, lavado com água ultrapura, seco em estufa e analisado por microscopia eletrônica de varredura com acessório de espectrometria de energia dispersiva de Raios X (MEV-EDS) Hitachi TM3030PLUS Tabletop Microscope. Para a realização da análise o resíduo foi depositado sobre fita adesiva dupla face de carbono, própria para o uso no equipamento, colado a um porta amostra retirando-se o excesso de pó. Em seguida o conjunto foi metalizado com plasma de ouro, pois o resíduo não é condutor, o que é necessário para a realização da análise.

4.3.6 Digestão assistida por ultrassom

Ácido nítrico concentrado (1,0 mL) e ácido clorídrico concentrado (3,0 mL) foram adicionados a cerca de 0,2 g de pó de lâmpada contido em um bquer de vidro de 100 mL. O bquer foi levado ao banho de ultrassom que foi aquecido a 80°C e a partir dessa temperatura foi contado o tempo de radiação ultrassônica. Foram feitas duas bateladas com tempos de radiação ultrassônica diferentes (2 h e 3 h) para melhor avaliação do método. Após o tempo determinado para cada digestão, o digerido foi avolumado a 50,00 mL e, uma alíquota de 50 µL deste foi diluída a 10,00 mL com ácido nítrico 2% (m/v) e analisado por ICP-MS. As análises foram feitas em triplicata (n=3) e o padrão (NCS DC 86309) foi feito em duplicata (n=2).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Pré-tratamento para eliminação de mercúrio residual da amostra de pó de lâmpada

A concentração de HgT na amostra bruta, antes do pré-tratamento para eliminação de mercúrio residual foi igual a $40 \pm 2 \text{ mg Kg}^{-1}$. Após o tratamento térmico foi realizada uma nova determinação do mercúrio residual e obteve-se o teor de $3 \pm 0,2 \text{ mg Kg}^{-1}$ de mercúrio.

5.2 Caracterização química por Fluorescência de Raios X

Os resultados obtidos com a análise de caracterização química semiquantitativa por FRX são fornecidos na Tabela 6.

A análise por FRX é uma ferramenta analítica rápida para a determinação de composição elementar com uma grande vantagem de propiciar uma análise direta no material, sendo necessária apenas a formação de uma pastilha com a amostra. A Tabela 6 apresenta os resultados dos elementos majoritários e de alguns ETRs presentes na matriz. O método utilizado para determinação da concentração dos elementos foi semiquantitativo. Para os ETRs estudados, apenas Y, La, Ce e Tb foram detectados.

Tabela 6. Concentração dos elementos em % no pó de lâmpada pela caracterização química por FRX

Elemento	%	Elemento	%
Na	4,74 ± 0,04	Zn	0,008 ± 0,000
Mg	0,78 ± 0,00	Sr	0,12 ± 0,00
Al	2,96 ± 0,06	Y	1,76 ± 0,00
Si	11,4 ± 0,1	Sb	0,21 ± 0,1
P	11,6 ± 0,0	Ba	0,21 ± 0,00
S	0,14 ± 0,00	La	0,13 ± 0,09
K	0,34 ± 0,03	Ce	0,089 ± 0,004
Ca	20,1 ± 0,2	Tb	0,11 ± 0,01
Ti	0,018 ± 0,003	W	0,024 ± 0,004
Mn	0,36 ± 0,01	Pb	0,16 ± 0,00
Fe	0,308 ± 0,00	PPC	1,3 ± 0,0
Ni	0,031 ± 0,00	F	0,75 ± 0,21
Cu	0,016 ± 0,00	Cl	0,39 ± 0,01

5.3 Composição do resíduo obtido na digestão por HPA-S

O resíduo sólido restante da digestão por HPA-S foi analisado por MEV-EDS (Figura 8). As imagens obtidas são geradas a partir de elétrons retroespalhados, com níveis de cinza proporcionais ao sinal gerado pela interação do feixe com a superfície da amostra.

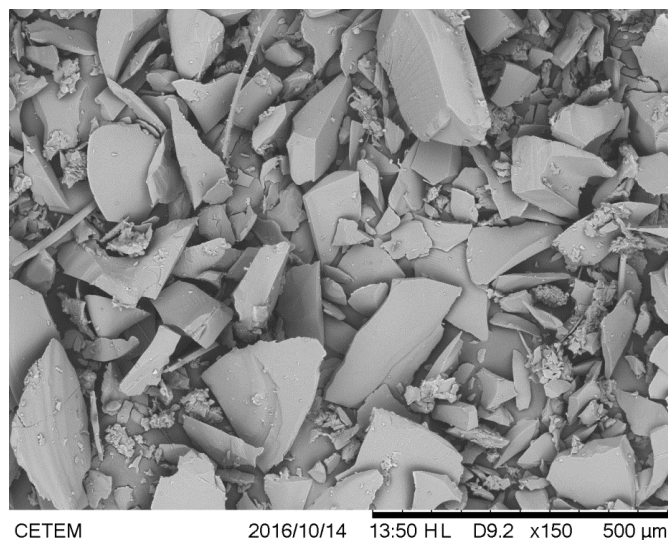


Figura 8. Micrografia do resíduo da digestão em HPA-S

A análise elementar obtida no EDS e os resultados da composição dos elementos no resíduo em porcentagem estão na (Figura 9). O ouro (Au) encontrado no EDS é proveniente da metalização para a realização da análise, logo, o elemento pode ser desconsiderado no cálculo da porcentagem dos elementos presentes no resíduo.

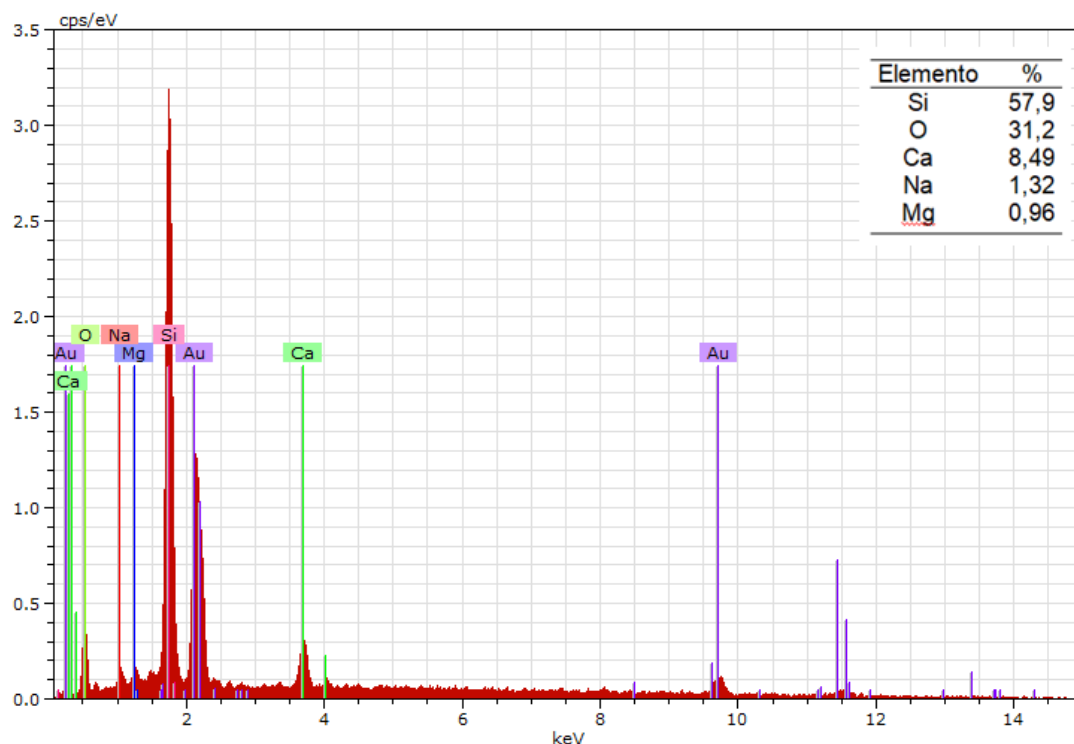


Figura 9. Análise de EDS por MEV e composição em % do resíduo

A análise de MEV-EDS foi realizada para verificar se o resíduo continha ETRs não extraídos pela digestão assistida por HPA-S. Como pode-se observar na Figura 9, a composição do resíduo é em sua maioria silício e oxigênio proveniente do vidro que é moído juntamente com o pó fluorescente e não foi encontrado nenhum ETR em sua composição, garantindo assim a eficiência da extração dos ETRs contidos na matriz.

5.4 Estudo do tempo de permanência no método de digestão assistido por HPA-S

Foram avaliados dos métodos de decomposição, método 1, com tempo de permanência de 0 min e método 2, com tempo de permanência de 30 min. Uma massa em torno de 0,2 g do MRC foi utilizada nos métodos. Recuperações de 75 - 125 % foram consideradas satisfatórias. O método 2 apresentou recuperações satisfatórias para um maior número de elementos (Y, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd e Tb), sendo este método selecionado.

5.5 Estudo do tempo de radiação ultrassônica no método de digestão assistido por ultrassom

Foram estudados dois tempos de sonicação: 2 h e 3h. O estudo foi realizado com o MRC. Recuperações de 75 - 125 % foram consideradas satisfatórias. As recuperações foram consideradas satisfatórias para um número maior de elementos (Y, Ce, Sm, Gd e Yb) como tempo de 2h de radiação ultrassônica, sendo este método selecionado.

5.6 Digestões assistidas por chapa de aquecimento, HPA-S e ultrassom

As concentrações dos ETRs no material de referência utilizado como padrão nas digestões, NCS DC 86309, encontram-se na Tabela 7. A quantificação do La não foi possível devido ao limite de quantificação dos métodos estudados. Recuperações de 75 - 125 % foram consideradas satisfatórias. Para o método de digestão assistido pela chapa de aquecimento todos os elementos apresentaram

recuperações satisfatórias, exceto Ce e Eu. Já no método de digestão assistido pelo ultrassom, apenas 5 elementos apresentaram recuperações satisfatórias (Y, Ce, Sm, Gd e Yb). Para o método utilizando o sistema de alta pressão e temperatura, os elementos Y, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd e Tb apresentaram recuperações satisfatórias. Assim, o método empregando o HPA-S mostrou-se promissor para a determinação destes elementos.

Tabela 7. Recuperação de ETRs em MRC nas digestões assistidas por chapa de aquecimento, HPA-S e ultrassom com a recuperação em % e RSD das recuperações

Elemento	Concentração certificada ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Conc.exp. ($\mu\text{g g}^{-1}$) Chapa de aquecimento	Rec (%)	Conc.exp. ($\mu\text{g g}^{-1}$) HPA-S	Rec (%)	Conc.exp. ($\mu\text{g g}^{-1}$) US	Rec (%)
Y	157	154 ± 9	98	138 ± 9	88	156 ± 3	99
La	1,76	< LQ	-	< LQ	-	< LQ	-
Ce	74,2	133 ± 8	179	$65,5 \pm 2,5$	88	$70,1 \pm 0,7$	94
Pr	41,5	$44,1 \pm 0,4$	106	$42,3 \pm 6,0$	102	$52,7 \pm 2,2$	127
Nd	145	154 ± 1	106	159 ± 21	107	185 ± 1	128
Sm	29,15	$30,4 \pm 0,6$	104	$44,1 \pm 0,1$	151	$30,9 \pm 4,5$	106
Eu	7	$9,0 \pm 1,2$	128	$8,06 \pm 1,07$	115	$9,8 \pm 0,4$	140
Gd	27,9	$32,4 \pm 1,6$	116	$27,4 \pm 0,4$	98	$33,5 \pm 0,8$	120
Tb	4,54	$5,36 \pm 0,77$	118	$1,15 \pm 0,01$	75	$5,7 \pm 1,4$	126
Yb	12,4	$14,2 \pm 0,4$	113	$21,9 \pm 0,1$	177	$15,0 \pm 0,7$	121
-	-	RSD % ≤ 11		RSD % ≤ 9		$40 \leq \text{RSD\%} \leq 80$	

Na Tabela 8, encontram-se os resultados das digestões. As digestões assistidas por chapa de aquecimento e por HPA-S nas amostras de pó de lâmpada foram repetíveis para todos os elementos ($\text{RSD\%} \leq 9$), exceto para o Nd, no caso da digestão por HPA-S. Entretanto, os valores obtidos com a digestão assistida pelo ultrassom não foram satisfatórios, pois não apresentaram repetibilidade adequada (variações de 40 a 80% de RSD).

Tabela 8. Concentrações dos ETRs em pó de lâmpada fluorescente com desvio padrão

Elemento ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Chapa de aquecimento	HPAS
Y	25623 \pm 466	22451 \pm 354
La	2117 \pm 31	2021 \pm 35
Ce	1761 \pm 22	2048 \pm 32
Pr	1,16 \pm 0,09	7,67 \pm 0,72
Nd	3,43 \pm 0,41	19,5 \pm 5,4
Sm	0,56 \pm 0,05	16,6 \pm 0,3
Eu	1643 \pm 15	1471 \pm 28
Gd	276 \pm 1	239 \pm 6
Tb	842 \pm 12	1064 \pm 14
Yb	1,69 \pm 0,05	10,8 \pm 0,4

Os resultados obtidos para a digestão por chapa de aquecimento e por HPA-S foram comparados estatisticamente. Para Y, La, Eu, Gd e Tb os resultados obtidos foram estatisticamente equivalentes quando aplicado o teste t para um nível de confiança de 95% e n=3, indicando que os métodos fornecem resultados semelhantes.

Fazendo um comparativo dos resultados da tabela acima com os resultados obtidos na caracterização química por FRX, observa-se que os resultados obtidos pelos métodos de digestão foram diferentes aos encontrados na caracterização química por FRX para Y, La, Ce e Tb. Também cabe ressaltar que os demais ETR não haviam sido detectados anteriormente.

A Tabela 9 apresenta algumas características analíticas do método instrumental para as digestões assistidas pela chapa de aquecimento e pelo HPA-S. O coeficiente de correlação foi satisfatório (maior que 0,99 para todos os elementos) indicando boa linearidade na faixa das concentrações estudadas. A partir do primeiro ponto da faixa linear de trabalho, da diluição realizada, do balão utilizado

para transferência da solução digerida e da massa de amostra pode-se calcular o limite de quantificação em $\mu\text{g g}^{-1}$ para os métodos estudados. Para os elementos Y, La, Sm, Eu, Tb e Yb pode-se determinar concentrações a partir de $5 \mu\text{g g}^{-1}$ e $10 \mu\text{g g}^{-1}$ no HPA-S e na chapa de aquecimento, respectivamente. Para Pr, Nd e Gd concentrações a partir de $25 \mu\text{g g}^{-1}$ para o HPA-S e $50 \mu\text{g g}^{-1}$ para a chapa de aquecimento e para o Ce, concentrações a partir de $50 \mu\text{g g}^{-1}$ e $100 \mu\text{g g}^{-1}$ no HPA-S e na chapa de aquecimento, respectivamente.

Tabela 9. Características analíticas do método instrumental ICP-MS

Elemento	Coeficiente de correlação	Sensibilidade (CPS.L μg^{-1})	Faixa linear de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Y	0,999	16719	0,1-300
La	0,999	16866	0,1-300
Ce	0,999	16104	1-300
Pr	0,999	18687	0,5-300
Nd	0,999	31388	0,5-300
Sm	0,999	27210	0,1-300
Eu	0,999	93703	0,1-300
Gd	0,999	30776	0,5-300
Tb	0,999	17919	0,1-300
Yb	0,999	37551	0,1-300

Analizando todos os resultados obtidos nos métodos de decomposição estudados pode-se considerar a digestão assistida pelo HPA-S como um método promissor para a determinação de Y, La, Eu, Gd e Tb em lâmpadas fluorescentes. Deve-se levar em consideração as vantagens obtidas quando se emprega o HPA-S, dentre elas cabe ressaltar aqui o tempo de trabalho. A digestão em chapa de aquecimento demora cerca de 8h interruptas de trabalho com supervisão enquanto o método em HPA-S pode ser realizado em um tempo máximo de 2h, sem a necessidade de supervisão enquanto a digestão é realizada.

6 CONCLUSÃO

A digestão assistida por HPA-S mostrou-se promissor para a determinação de Y, La, Eu, Gd e Tb quando comparado com os resultados obtidos com a chapa de aquecimento, os mesmos mostraram-se estatisticamente semelhantes. A digestão assistida por HPA-S gera resultados satisfatórios com nível de confiança elevado. As concentrações de ETRs por HPA-S em $\mu\text{g g}^{-1}$ foram: 224501 \pm 354 para Y, 2021 \pm 35 para La, 471 \pm 28 para Eu, 239 \pm 6 para Gd, e 1064 \pm 14 para Tb. O método proposto apresentou boa repetibilidade, com RDS \leq 9%.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Como perspectiva futura propõe-se um melhor estudo de tempos de digestão, temperatura e composição da mistura ácida para método de digestão assistida por banho de ultrassom;
- Realizar ensaios complementares a fim de ampliar o uso do método com HPA-S para determinação de outros ETR além dos já mencionados;
- Ampliar os estudos para o método de decomposição pelo HPA-S com o objetivo de determinar todos os parâmetros analíticos (Limite de detecção e Limite de quantificação);
- Produção de material de referência certificado de pó de lâmpada a partir dessa e de outras amostras.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAKI, T; INUI, T; NAKAMURA, T. Determination of dysprosium in rock vitrified with lithium tetraborate by solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Bunseki Kagaku**, 64, p. 595-600, 2015

Anton Paar, folheto explicativo disponível em:

<https://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=837&L=19>

Acesso em: 11 jul. 2017

Bacila, D.M.; Fischer, K.; Kolichieski, M.B. Estudo sobre reciclagem de lâmpadas fluorescentes. **Eng Saint Ambient**, Edição Especial, p.21-30, 2014

Bardano, B.M.M. Potencial de aproveitamento de fontes secundárias para terras raras: lâmpadas fluorescentes. **Série estudos e documentos**, 82, CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, 2014

Binnemans, K.; Jones, P.T.; BLANPAIN, B.; Gerven, T.V.; Yang, Y.; Walton, A.; Buchert, M. Recycling of rare earths: a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v.51, p.1-22, 2013

ELOVSKIY, E.V. Mathematical elimination of spectral interferences in the direct determination of rare-earth elements in natural waters by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry. **Journal of Analytical Chemistry**, 70, p. 1654-1663, 2015.

Encyclopædia Britannica. **Fluorescent Lamp**. 12 May. 2015

GOMES, R.C. Potencial de aproveitamento de fontes secundárias para terras-raras: ímãs permanentes. **Série estudos e documentos**, 87, CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, 2015

Hobohm J.; Kuchta, K.; Kruger, O.; Wasen, S.V. Optimized Elemental analysis of fluorescence lamp shredder waste. **Talanta**, v.147, p.615-620, 2016

Kanap, G. Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration. **Mikrochemica Acta**, v. II, p.445-455, 1991

LIMA, P.C.R. Terras-raras: elementos estratégicos para o Brasil. **Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados**, 2012.

Maichin, B.; Zischka, M.; Kanapp, G. Pressurized wet digestion in open vessels. **Anal Bioanal chem**, v.376, p.715-720, 2003

Michelis, Ida de; Ferella, Francesco; Varelli, Fioravante; Vegliò, Francesco. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses. **Waste Management**, 31, 2559-2568, 2011

OLIVEIRA, E. Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and Future Trends. **Sociedade Brasileira de Química**, 14, 174-182, 2003

Ostermann, M.; Kettisch, P.; Becker, D. Measurements of sulfur in oil using a pressurized wet digestion technique in open vessels and isotope dilution mass spectrometry. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v.377, p.779-783, 2003.

Pereira, J.S.F.; Picoloto, R.S.; Pereira, L.S.F.; Guimarães, R.C.L.; Guarnieri, R.A.; Flores, E.M.M. High-efficiency microwave-assisted digestion combined to in situ ultraviolet radiation for the determination of rare earth elements by ultrasonic nebulization ICP-MS in crude oils. **Analytical Chemistry**, 85, 11034-11040, 2013.

Pin, C.; Gannoum, A.; Dupont, A. Rapid, simultaneous separation of Sr, Pb, and Nd by extraction chromatography prior to isotope ratios determination by TIMS and MC-ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, p.1858-1870, 2014.

Renko, M.; Osojinik, A.; Hudnik, V. ICP emission spectrometric analysis of rare earth elements in permanent magnetic alloys. **Analytical Chemistry**, v.351, p.610-613, 1995

Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A., **Princípios de Análise Instrumental**, 5^a ed., Bookman: São Paulo, 2002.

Tunsu, C.; Ekberg, C.; Retegan, T. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and Mercury. **Hidrometalurgy**, v.144-142, p.91-98, 2014

Tunsu, C.; Petranikova, M.; Ekberg, C.; Retegan, T. A hydrometallurgical process for the recovery of rare earth elements from fluorescent lamp waste fractions. **Separation and Purification Technology**, v.161, p.172-186, 2016

Wondimu, T.; Goessler W. Comparison of closed-pressurised and open-refluxed vessel digestion systems for trace elements in the residual fuel oil reference material. **Chemical Society of Ethiopia**, v.14(2), p.99-113, 2000

Wu, Y.; Yin, X.; Zhang, Q.; Wang, W.; Mu, X. The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v.88, p.21-31, 2014

Yamamoto, K.; Miura, K.; Yonetani, A.; Sakamoto, H.; Shirasaki, T. Determination of Rare-Earth Elements in Rare-Earth Magnets by Polarized Zeeman Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Bunseki Kagaku**, 60, p. 873-876, 2011.